

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-315923

(43)Date of publication of application : 05.12.1995

(51)Int.Cl.

C04B 35/49
H01L 41/187

(21)Application number : 06-105334

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 19.05.1994

(72)Inventor : FUKUOKA SHUICHI
UCHI KAZUTAKA
ONIZUKA KATSUHIKO

(54) PIEZOELECTRIC PORCELAIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a piezoelectric porcelain compsn. excellent in piezoelectric strain characteristics, Curie temp., heat resistance, durability, displacement hysteresis and variation of caused displacement due to temp. and especially suitable for a piezoelectric actuator.

CONSTITUTION: Basic components are prepd. so as to form a compsn. represented by the formula, $Pb_{1-x-y}Sr_xBa_y(Zn_{1/3}Sb_{2/3})_a(Ni_{1/2}Te_{1/2})_bZr_cTi_{1-a-b-c}O_3$ (where (x), (y), (a), (b) and (c) show the molar ratio among the metallic components, $0 \leq x \leq 0.12$, $0 \leq y \leq 0.12$, $0 < x+y$, $0.05 \leq a \leq 0.12$, $0 \leq b \leq 0.015$ and $0.43 \leq c \leq 0.52$) and equimolar amts. of PbO and Nb₂O₅ are incorporated by 0.2-1.2 pts.wt., in total, into 100 pts.wt. of the basic components to obtain the objective piezoelectric porcelain compsn.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3181003

[Date of registration]

20.04.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-315923

(43) 公開日 平成7年(1995)12月5日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 4 B 35/49

H 0 1 L 41/187

C 0 4 B 35/ 49

Z

H 0 1 L 41/ 18

1 0 1 D

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平6-105334

(22) 出願日

平成6年(1994)5月19日

(71) 出願人

000006633

京セラ株式会社

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

(72) 発明者

福岡 修一

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者

内 一隆

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者

鬼塚 克彦

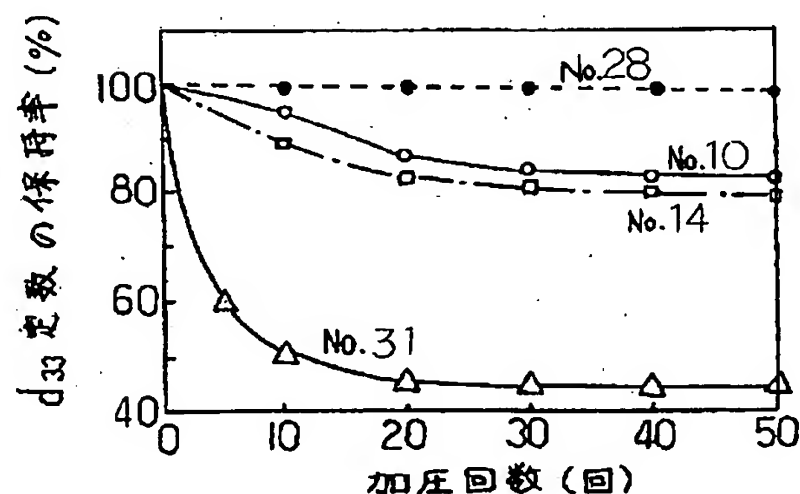
鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 圧電磁器組成物

(57) 【要約】

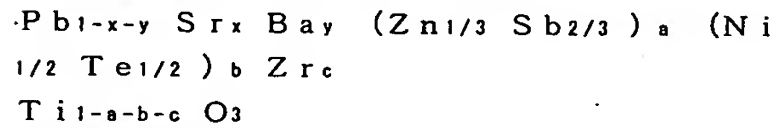
【目的】 圧電歪特性、キュリー温度、耐熱性、耐久性、変位ヒステリシスおよび発生変位の温度変化率の面で優れ、特に圧電アクチュエータに適した圧電磁器組成物を提供する。

【構成】 金属元素のモル比による組成式を $Pb_{1-x-y}Sr_xBa_y(Zn_{1/3}Sb_{2/3})_a(Ni_{1/2}Te_{1/2})_bZr_cTi_{1-a-b-c}O_3$ と表わした時、 x, y, a, b, c のモル比が、 $0 \leq x \leq 0.12$ 、 $0 \leq y \leq 0.12$ 、 $0 < x+y$ 、 $0.05 \leq a \leq 0.12$ 、 $0 \leq b \leq 0.015$ 、 $0.43 \leq c \leq 0.52$ を満足する基本成分100重量部に対して、等モル比からなる PbO および Nb_2O_5 を含量で0.2~1.2重量部添加含有してなるものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属成分としてPb、Zr、Ti、Zn、Sb、Ni、Teと、SrおよびBaのうち少なくとも一種を含む複合ペロブスカイト型化合物であって、これらの金属元素のモル比による組成式を、



と表わした時、x、y、a、b、cのモル比が、

$$0 \leq x \leq 0.12$$

$$0 \leq y \leq 0.12$$

$$0 < x + y$$

$$0.05 \leq a \leq 0.12$$

$$0.43 \leq c \leq 0.52$$

を満足する基本成分100重量部に対して、等モル比からなるPbOおよびNb₂O₅を含量で0.2～1.2重量部添加含有してなることを特徴とする圧電磁器組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、圧電磁器組成物に係わり、例えばセラミックフィルタ、超音波応用振動子、圧電ブザー、圧電点火ユニット、超音波モータ、圧電ファン、圧電アクチュエータおよび加速度センサ、ノッキングセンサ、AEセンサ等の圧電センサなどに適する圧電磁器組成物に関する。

【0002】

【従来技術】 従来から、圧電磁器組成物を利用した製品としては、例えばセラミックフィルタ、超音波応用振動子、圧電ブザー、圧電点火ユニット、超音波モータ、圧電ファン、圧電センサ、圧電アクチュエータ等がある。

【0003】 ここで、圧電アクチュエータは、圧電現象を介して発生する変位や力を機械的駆動源として利用するものであり、特に最近、メカトロニクス分野において注目されているものの一つである。圧電アクチュエータは、圧電効果を利用した固体素子であるので、磁性体にコイルを巻いた構成の従来の電磁式アクチュエータと比較して、消費電力が少なく、応答速度が速い、変位量が多い、発熱が少なく、寸法及び重量が小さい等の優れた特徴を有している。このため、メカトロニクスの高度化に伴い多方面にわたる研究開発が進められている。

【0004】 ところで、上述したアクチュエータの用途が拡大するに従い、より大きな機械的変位が必要とされるとともに、広い温度範囲（-30～150℃）での使用に耐えうることが必要とされてきている。即ち、キュリー温度が高く耐熱性に優れていることが望まれる。また、一般的にアクチュエータ用素子としての機能上、圧電歪定数、特にd₃₃定数ができるだけ大きいことが望まれる。このように、圧電アクチュエータの用途に適する圧電材料の特性は、この種の材料において通常用いられ

る諸定数（電気機械結合係数、誘電率、圧電歪定数等）及びキュリー温度によりその良否が判定できる。

【0005】 このような目的に合致する圧電磁器組成物としてPbZrTiO₃（以下、単にPZTという場合もある。）にPb（Ni_{1/3}Nb_{2/3}）O₃を第3成分として置換させたものがある。例えば、Pb（Ni_{1/3}Nb_{2/3}）0.50Zr0.15Ti0.35O₃（表2の試料No.31）では、圧電歪定数（d₃₃定数）が600×10⁻¹² m/Vを越える良好な特性を有する。

10 【0006】

【発明が解決しようとする問題点】 しかしながら、上記のようなPZTにPb（Ni_{1/3}Nb_{2/3}）O₃を第3成分として置換させたものを圧電アクチュエータ用として利用する場合、キュリー温度（T_c）が低く、100～150℃と高温にさらされるような環境下では使用できないという問題があった。このように、PZT系では、圧電歪定数が多いものはキュリー温度が低く、さらに耐熱性が悪いため変位素子としての利用が極めて狭い範囲に限定されるという欠点があった。

20 【0007】 また、アクチュエータには常に圧縮応力が加わっていることから、アクチュエータ用途の場合、通常圧電歪定数の減衰、即ち、耐久性が問題となるが、上記組成では圧電歪定数の減衰が大きく、耐久性が劣るという問題があった。例えば、1 t/cm²の荷重を10回繰り返し加えるとd₃₃定数が40%以上減衰する場合もあり（図1の試料No.31）、大きな応力が加わる用途には適さないものであった。また、圧縮応力下における圧電歪定数の減衰が多いということは、強誘電的分域構造の状態変化が起こり易いことを意味しており、このことは、変位ヒステリシスの増加をもたらす原因ともなる。例えば、100 V/mm印加した時に生じる変位ヒステリシスが10%を越えることから分解能が悪化し、位置決め用としての用途にも適さないものであった（図3の試料No.31）。

30

【0008】 さらに、電圧印加に伴う発生変位の温度変化率（試料に100 V/mmの電圧を印加した時の20℃での分極方向への発生変位に対する120℃での発生変位の割合）が15%よりも大きく、温度変化に伴い位置決め精度が低下するという問題があった。

40

【0009】 従って、本発明は、圧電歪特性、キュリー温度、耐久性、耐熱性、変位ヒステリシスおよび電圧印加に伴う発生変位の温度変化率の面で優れており、特に圧電アクチュエータや圧電センサ等に適した圧電磁器組成物を提供することを目的とする。

【0010】

【問題点を解決するための手段】 本発明者等は、PbZrO₃-PbTiO₃に固溶する最適な成分の探索を行った結果、Pb（Zn_{1/3}Sb_{2/3}）O₃およびPb（Ni_{1/2}Te_{1/2}）O₃となる組成を第3、第4成分として固溶させ、さらに、これらの固溶体からなる基本

50

成分に対して、 PbO および Nb_2O_5 を適量添加することにより、圧電歪特性、キュリー温度、耐久性、耐熱性、変位ヒステリシス、温度変化率の面で優れた圧電磁器組成物を得ることができることを知見し、本発明に至った。

【0011】即ち、本発明の圧電磁器組成物は、金属成分として Pb 、 Zr 、 Ti 、 Zn 、 Sb 、 Ni 、 Te と、 Sr および Ba のうち少なくとも一種を含む複合ペロブスカイト型化合物であって、これらの金属元素のモル比による組成式を $Pb_{1-x-y}Sr_xBa_y(Zn_{1/3}Sb_{2/3})_a(Ni_{1/2}Te_{1/2})_bZr_cTi_{1-a-b-c}O_3$ と表わした時、 x 、 y 、 a 、 b 、 c のモル比が、 $0 \leq x \leq 0.12$ 、 $0 \leq y \leq 0.12$ 、 $0 < x + y$ 、 $0.05 \leq a \leq 0.12$ 、 $0 \leq b \leq 0.015$ 、 $0.43 \leq c \leq 0.52$ を満足する基本成分100重量部に対して、等モル比からなる PbO および Nb_2O_5 を合量で0.2~1.2重量部添加含有してなるものである。

【0012】ここで、 x 、 y 、 a 、 b 、 c を上記の範囲に設定した理由について説明する。

【0013】 Pb の Sr による置換は極めて大きな圧電歪定数 d_{33} を得るのに有効であるが、その置換量 x を $0 \leq x \leq 0.12$ としたのは、 x が0.12より多いとキュリー温度が急峻に低下し、170℃を大きく下回り耐熱性の劣化を招くからである。

【0014】 Sr の置換量 x は $0.04 \leq x \leq 0.10$ であることが望ましい。

【0015】また、 Pb の Ba による置換によりキュリー温度が200℃以上で圧電歪定数 d_{33} を $600 \times 10^{-12} m/v$ 以上とするのに効果的であり、極めて高いキュリー温度および大きな圧電歪定数 d_{33} を得るのに有効であるが、その置換量 y を $0 \leq y \leq 0.12$ としたのは、 y が0.12より多いと、キュリー温度が大きく低下し、170℃以下となり、耐熱性が劣化するからである。 Ba の置換量 y は $0.02 \leq y \leq 0.12$ であることが望ましい。

【0016】また、 Ti の $(Zn_{1/3}Sb_{2/3})$ による置換量 a を $0.05 \leq a \leq 0.12$ としたのは、 a が多いと大きな圧電歪定数が得られ、圧電アクチュエータに有用な特性となる。逆に a が少ないと、加速度センサー等の圧電センサに有用な大きな圧電出力定数 g_{33} が得られる。しかし、 a が0.05より少ないとキュリー温度が170℃以下であり、圧電歪定数 d_{33} を $500 \times 10^{-12} m/v$ 以上とすることができず、 a が0.12より多いと、誘電損失および弾性損失も非常に大きくなり、耐久性が著しく低下するからである。 Ti の $(Zn_{1/3}Sb_{2/3})$ による置換量 a は $0.07 \leq a \leq 0.10$ であることが望ましい。

【0017】さらに、 Ti の $(Ni_{1/2}Te_{1/2})$ による置換量 b を $0 \leq b \leq 0.015$ としたのは、 b が多い

と耐久性、変位ヒステリシスにおいて極めて優れた特性を有するようになるが、 b が0.015よりも大きい場合には、エージング（例えば、100℃）による圧電特性の劣化が著しく大きくなり、耐熱性が低下するからであり、また、圧電歪定数 d_{33} を $500 \times 10^{-12} m/v$ 以上とすることができないからである。 Ti の $(Ni_{1/2}Te_{1/2})$ による置換量 b は $0.002 \leq b \leq 0.007$ であることが望ましい。

【0018】 PZT を主成分とした圧電磁器組成物は、 $PbZrO_3$ と $PbTiO_3$ の固溶比率を変化させると圧電歪定数の極大値を示すMPB（組成相境界）が存在する。圧電アクチュエータ材料としては、このMPB及びその近傍の組成値を用いることになる。このMPBは x 、 a 、 b の量により変化するため、 c の値は x 、 a 、 b の組成範囲内でMPBを捉えうる組成範囲とした。即ち、 $0.43 \leq c \leq 0.52$ としたのは、 c がこの範囲外となるとMPBを捉えることができないからである。

【0019】さらに、 $Pb_{1-x-y}Sr_xBa_y(Zn_{1/3}Sb_{2/3})_a(Ni_{1/2}Te_{1/2})_bZr_cTi_{1-a-b-c}O_3$ で表わされる基本成分100重量部に対して、等モル比からなる PbO および Nb_2O_5 を合量で0.2~1.2重量部添加含有することにより、キュリー温度をさほど低下させることなく、圧電歪定数 d_{33} を大きくするのに有効であり、また、耐熱性および電圧印加に伴う発生変位の温度変化率を向上するのに有効であるが、 PbO および Nb_2O_5 の添加量を等モル比で添加した合量で0.2~1.2重量部としたのは、合量の添加量が0.2重量部よりも少ない場合には、添加効果が殆ど得られないからである。また、合量の添加量が1.2重量部よりも多い場合には130℃のエージングによる圧電特性の劣化が著しく大きくなり、実用的でないためである。等モル比からなる PbO および Nb_2O_5 の添加量は0.3~0.7であることが望ましい。尚、 PbO と Nb_2O_5 を等モル比で添加したのは、ペロブスカイト構造となる各構成元素（ Pb 、 Sr 、 Ba 、 Zn 、 Sb 、 Ni 、 Te 、 Zr 、 Ti 、 Nb 、 O ）を完全固溶させるためである。

【0020】本発明においては、 x 、 y 、 a 、 b 、 c および PbO および Nb_2O_5 の添加量は、 $0.04 \leq x \leq 0.10$ 、かつ、 $0.02 \leq y \leq 0.12$ 、かつ、 $0.07 \leq a \leq 0.10$ 、かつ、 $0.002 \leq b \leq 0.007$ 、かつ、 $0.43 \leq c \leq 0.52$ であり、等モル比からなる PbO および Nb_2O_5 が合量で0.3~0.7重量部であることが望ましい。

【0021】そして、本発明の圧電磁器は、例えば、原料として PbO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 $SrCO_3$ 、 $BaCO_3$ 、 ZnO 、 Sb_2O_3 、 NiO 、 TeO_2 及び Nb_2O_5 の各粉末を秤量混合し、次いで、この混合物を脱水、乾燥した後、850~900℃で1~3時間仮焼し、当該仮焼物を再びボールミル等で粉碎する。

【0022】その後、この粉砕物に有機バインダー（PVA）を混合し、造粒する。得られた粉末を所定圧力で成形して成形体を作製し、これらを鉛雰囲気下において1240～1300℃で1～3時間焼成することにより得られる。

【0023】尚、本発明の圧電磁器組成物では、添加含有させられるPbOとNb₂O₅は、Pbは基本成分ペロブスカイト構造のAサイトのPbとなり、Nbは基本成分のBサイトのTiの一部と置換することになる。よって、本発明では、圧電磁器組成物を、基本成分にPbOとNb₂O₅を等モル比で添加する形態で表現したが、本発明はこれに限定されることなく、最終的に基本成分のBサイトにNbが固溶するような製法であれば、どのような製法でも良い。

【0024】また、本発明の圧電磁器組成物では、粉砕用ボールや不純物として混入する元素を含有しても良いし、また、他の微量の元素を添加しても良い。

【0025】

【作用】本発明の圧電磁器組成物では、Pbの一部をSrまたは/及びBaで置換し、PbZrO₃-PbTiO₃に、Pb(Zn_{1/3}Sb_{2/3})O₃およびPb(Ni_{1/2}Te_{1/2})O₃となる組成を第3、第4成分として固溶させ、さらに等モル比からなるPbOおよびNb₂O₅を含量で0.2～1.2重量部添加含有することにより、高い圧電歪特性、小さな変位ヒステリシス、高いキュリー温度を得ることができるとともに、耐熱性および電圧印加に伴う発生変位の温度変化率が向上し、さらに従来のように、第3成分としてPb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃を用いないため、一定荷重を繰り返し作用させた場合でも圧電歪定数の減衰が抑制され、耐久性が向上し、変位ヒステリシスが低減する。

【0026】

【実施例】以下、本発明を次の実施例で説明する。原料粉末としてPbO、ZrO₂、TiO₂、SrCO₃、BaCO₃、ZnO、Sb₂O₃、NiO、TeO₂及びNb₂O₅の各粉末を用いて、これらを表1、2に示す割合に秤量し、ボールミルにて24時間湿式混合した。次いで、この混合物を脱水、乾燥した後、870℃で3時間仮焼し、当該仮焼物を再びボールミルで24時間湿式粉砕した。

【0027】その後、この粉砕物に有機バインダー（PVA）を混合し、造粒した。得られた粉末を1.5ton/cm²の圧力で直径23mm、厚さ3mmの寸法からなる円板と直径8mm、厚さ18mmの円柱の2種の成形体を作製した。更に、これらを1270℃で3時間

の条件で焼成した。

【0028】得られた焼結体を直径20mm、厚さ1mmの円板と直径6mm、厚さ15mmの円柱状に研磨加工し、両面にそれぞれ銀電極を焼き付け、80℃のシリコンオイル中で1.5kV/mm以上の直流電圧を印加して分極処理を行った。

【0029】分極処理された円板及び円柱を100℃恒温の中で1時間エージングした後、24時間放置した。このようにして得られたそれぞれの磁器から、電子材料工業会（EMAS）の規格化された測定法に基づき、圧電諸定数（電気機械結合係数K₃₃、比誘電率ε₃₃^T/ε₀、コンプライアンス定数s₃₃^E、圧電歪定数d₃₃、誘電損失tanδε）を調べた。

【0030】またキュリー温度T_cは高温側の常誘電相から低温側の強誘電相へ相転移する時の比誘電率の極大値を示す温度とした。さらに耐熱性は円柱状磁器を用いて、130℃及び150℃の恒温の中で70時間放置後の圧電歪定数d₃₃の保持率を測定することで求めた。ここで保持率が97%以上を●、96～94%を○、93%以下を×とした。また、耐久性を、一軸油圧プレス機を用いて円柱状磁器に1ton/cm²の圧力を1サイクル4秒の間隔で繰り返し印加し、圧電歪定数d₃₃の保持率を測定することで求めた。ここで、繰り返し加圧を10回加えた場合における圧電歪定数d₃₃の保持率が80%以上のものを○とし、80%未満の場合を×とした。

【0031】また、円板状試料に100Vの電圧を印加した時の分極方向への発生変位を非接触式光学式センサを用いて測定することにより、変位ヒステリシスを測定した。ここで、変位ヒステリシスは、最大印加電圧（100V）時の発生変位に対する、1/2印加電圧（50V）時の昇電圧時と降電圧時の発生変位の差を割合として表した。そして、変位ヒステリシスが10%を超える場合を×、10～7%を△、7%未満を○として表した。

【0032】さらに、電界印加に伴う発生変位の温度変化率は、円柱状試料に100V/mmの電圧を印加したときの分極方向への発生変位をTMA装置を用いて測定することにより求めた。ここで、温度変化率は20℃での発生変位に対する120℃での発生変位を割合とし、その変化率が15%を超える場合を×、15%以下を○として表した。これらの結果を表1、2に示す。

【0033】

【表1】

試料 番号	組 成						圧 電 特 性						耐熱性 (℃)		耐久 性	テリス ス 変位 ヒス ス	生の変 化率
	基本成分 (モル比)						K (%)	d ₃₃ pC/V	s ₃₃ pC/V	d ₃₁ pC/V	tan δ ₃₃ (%)	T _c (℃)	150	130			
	x	y	a	b	c	α											
* 1	0.04	0.02	0.075	0.005	0.47	0	71.4	3107	21.1	544	1.36	238	●	●	○	○	×
2	0.04	0.02	0.075	0.005	0.47	0.3	75.0	3265	22.0	598	1.52	235	●	●	○	○	○
3	0.04	0.02	0.075	0.005	0.47	0.5	75.8	3370	22.3	618	1.81	232	●	●	○	○	○
4	0.04	0.02	0.075	0.005	0.47	0.7	75.5	3396	21.9	613	1.79	229	●	●	○	○	○
5	0.04	0.02	0.075	0.005	0.47	1.0	73.7	3405	21.2	588	1.93	227	○	●	○	△	○
6	0.04	0.02	0.075	0.005	0.47	1.2	72.0	3502	21.0	580	1.92	228	○	●	○	△	○
* 7	0.04	0.02	0.075	0.005	0.47	1.5	70.3	3373	19.9	542	1.91	224	×	×	×	×	×
* 8	0.04	0.02	0.075	0	0.47	0	71.4	2878	20.1	511	1.52	234	●	●	○	×	○
* 9	0	0.08	0.10	0.005	0.45	0	75.7	3134	22.7	659	2.12	200	○	●	○	○	×
10	0	0.08	0.10	0.005	0.45	0.3	76.1	4010	23.2	691	2.42	200	○	●	○	○	○
11	0	0.08	0.10	0.005	0.45	0.5	75.1	4220	22.3	685	2.60	198	○	●	○	○	○
12	0	0.08	0.10	0.005	0.45	1.0	74.8	4084	21.6	661	2.65	195	○	●	○	△	○
*13	0	0.08	0.10	0.005	0.45	1.5	73.0	4253	20.6	643	2.85	187	×	○	×	○	×
14	0	0.08	0.10	0.005	0.445	0.3	78.3	4577	22.8	733	2.20	200	○	●	○	○	○
15	0	0.08	0.10	0.010	0.45	0.3	74.0	4210	23.5	692	2.60	197	○	●	○	△	○
16	0	0.08	0.12	0.005	0.43	0.3	57.0	5012	21.0	550	2.58	182	○	●	○	△	○
17	0.12	0	0.05	0.005	0.52	0.3	74.3	4958	22.0	730	2.05	175	○	○	○	△	○

*印は本発明の範囲外の試料を示す。
表において、 α は基本成分100重量部に対するPbO、Nb₂O₅の合計添加量を示す(単位は重量部)。

【0034】

【表2】

試料 番号	組成						圧電特性						耐熱性 (℃)		耐久性	変位ヒステリシス	発生変位 密度変化
	基本成分 (モル比)						K (%)	$\frac{d_{33}}{C}$	s ₃₃ ^E	d ₃₃	tan δ ₂ (%)	T _c (℃)	150	130			
	x	y	a	b	c	α											
*18	0.14	0	0.05	0.005	0.54	0.3	23.5	3025	19.5	170	3.25	142	×	×	×	×	×
*19	0.12	0	0.05	0.005	0.54	0.3	68.0	3450	19.8	529	2.50	179	×	○	×	×	○
20	0	0.12	0.10	0.005	0.45	0.3	89.5	4210	21.0	615	2.85	171	○	○	○	△	○
*21	0	0.14	0.10	0.005	0.45	0.3	35.2	3401	19.0	266	3.45	153	×	×	×	×	×
*22	0.14	0	0.04	0.005	0.55	0.3	20.0	2085	18.9	118	5.34	149	×	×	×	×	×
*23	0	0.08	0.14	0.005	0.42	0.3	51.0	5305	20.5	500	3.25	168	×	×	×	△	×
*24	0	0.08	0.10	0	0.45	0	75.2	3358	24.5	642	2.31	200	○	●	○	△	×
25	0	0.08	0.10	0	0.45	0.3	75.8	4516	22.1	712	2.35	197	○	●	○	△	○
26	0	0.08	0.10	0	0.45	0.5	75.0	4459	21.3	689	2.60	195	○	○	○	△	○
27	0	0.08	0.10	0	0.45	0.7	73.6	4477	20.9	671	2.63	193	○	○	○	△	○
28	0	0.08	0.10	0.015	0.44	0.3	67.1	3225	20.0	507	2.88	194	○	○	○	○	○
*29	0	0.08	0.10	0.017	0.44	0.3	63.2	2922	19.0	443	3.08	191	×	×	○	○	○
30	0.04	0.02	0.075	0.005	0.47	0.2	74.0	3200	22.0	584	1.50	236	●	●	○	○	○
*31	—	—	—	—	—	—	65.5	5500	18.4	620	2.55	140	×	×	×	×	×
32	0.10	0	0.05	0	0.51	0.5	73.5	3560	21.5	605	1.75	203	○	●	○	○	○

*印は本発明の範囲外の試料を示す。
表において、 α は基本成分100重量部に対するPbO、Nb₂O₅の合計添加量を示す(単位は重量部)。

【0035】これらの表1及び表2において、コンプライアンス定数 s_{33}^E の単位は $\times 10^{-12} \text{ m}^2 / \text{N}$ 、圧電歪定数 d_{33} の単位は $\times 10^{-12} \text{ m} / \text{V}$ であり、圧電歪定数 d_{33} は、 $d_{33} = K_{33} (\epsilon_{33}^T \cdot s_{33}^E)^{1/2}$ で得た。
また、表中における α は、基本成分100重量部に対する、等モル比からなるPbOおよびNb₂O₅の合量を意味する。

【0036】また表1及び表2における試料番号10、14、28、31について、耐久性の評価を図1に示す。

【0037】圧電アクチュエータを使用する温度環境が100℃あるいはそれ以下である場合、キュリー温度は170℃あることが必要とされる。多くの場合、このような環境下で使用され、キュリー温度の下限は170℃

以上となることが必要とされるが、表1によれば、試料番号14はキュリー温度が200℃と高い温度に保ちながら、圧電歪定数 d_{33} が $733 \times 10^{-12} \text{ m} / \text{V}$ と他に類のない極めて大きな d 定数を有している。また0.5 t o n / c m²の圧力を50回繰り返して加える耐久性の試験を行った結果、 d_{33} 定数の減衰は2%であったことから耐久性においても優れた特性を示した。

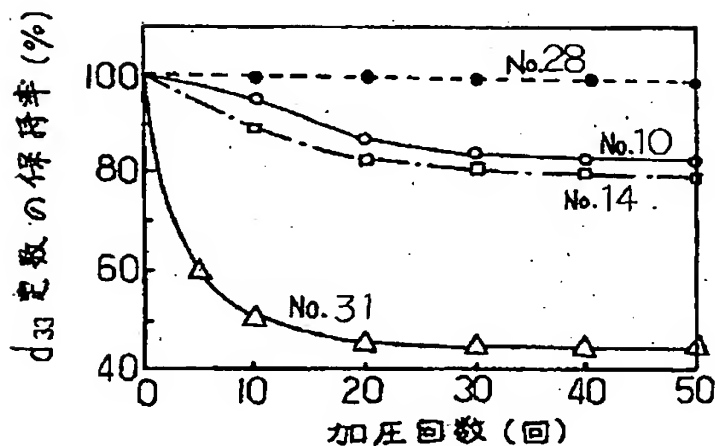
【0038】さらに、電圧印加による発生変位の特性から、変位ヒステリシスが5.8%であったこと、および線形性に優れていること等から変位特性においても優れている。さらに圧電アクチュエータが100乃至150℃と高温下にさらされる用途に使用される場合、キュリー温度が200℃を越えることが必要とされる。アクチュエータ材料の場合、その機能上から d_{33} 定数ができるか

より大きいことが望まれ、試料番号3はキュリー温度が232℃であり、かつ圧電歪定数 d_{33} が $618 \times 10^{-12} \text{ m/V}$ と非常に大きな圧電歪定数を得ている。また、150℃の恒温の中で70時間放置する耐熱性試験でも d_{33} の保持率が99%以上であることと、更に0.5 ton/cm²の荷重を50回繰り返し加える耐久性試験でも d_{33} 定数の保持率は約98%と優れた特性を示したことから、圧電アクチュエータ材料として非常に優れている。さらに、変位ヒステリシスが、7%以下であることから、位置決め用素子としても、非常に優れている。

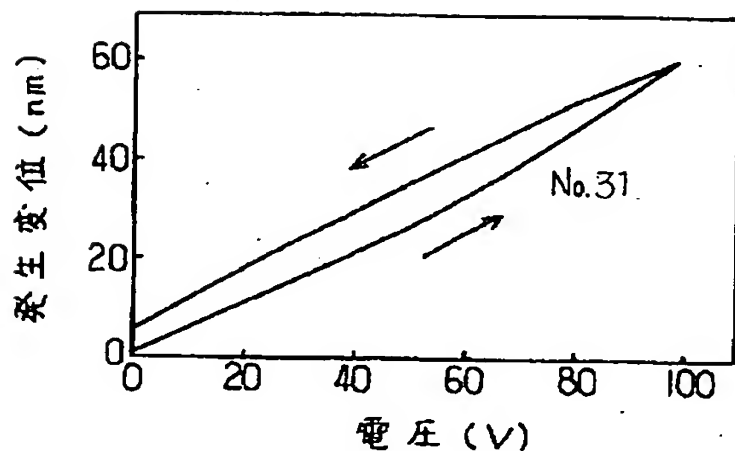
【0039】このように本発明品は大きな圧電歪定数 d_{33} および高いキュリー温度を得ることができるとともに、繰り返し荷重を印加した場合でも圧電歪定数 d_{33} の減衰率が極めて小さい優れた特性を有することが判る。また、耐熱性にすぐれ、変位ヒステリシスが極めて小さく、電圧印加に伴う発生変位の温度変化率が小さい優れた特性を有することが判る。

【0040】

【図1】



【図3】



【発明の効果】以上詳述した通り、本発明によれば、圧電歪定数及びキュリー温度いずれの面でも大きく、かつ繰り返し荷重を印加した場合でも圧電歪定数の減衰率が小さく耐久性においても優れた特性を得ることができ、さらに変位ヒステリシスが小さく、耐熱性に優れ、発生変位の温度変化率が小さいことから圧電アクチュエータ用素子や位置決め用素子として好適な特性を有していることがわかる。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】繰り返し加圧回数と圧電歪定数の保持率との関係を示すグラフである。

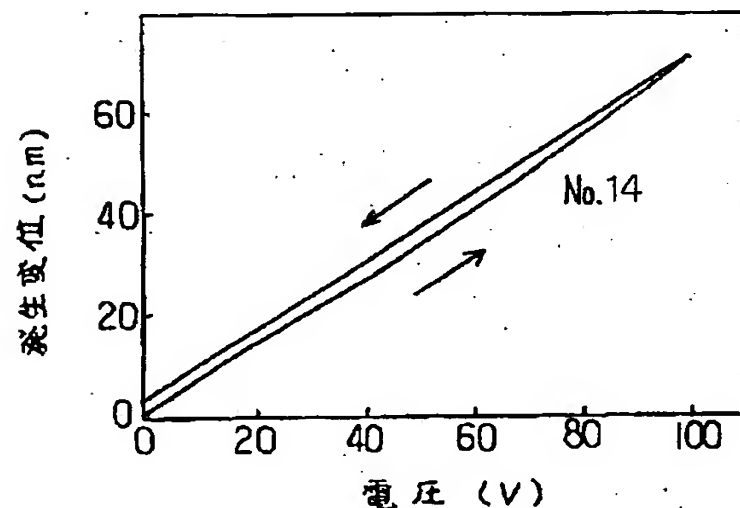
【図2】試料No. 14における印加電圧と発生変位との関係を示すグラフである。

【図3】試料No. 31における印加電圧と発生変位との関係を示すグラフである。

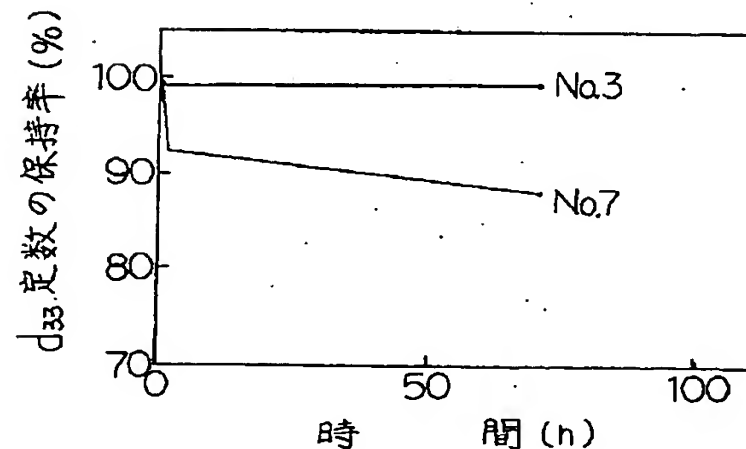
【図4】150℃恒温中での圧電歪定数の保持率と時間の関係を示すグラフである。

【図5】130℃恒温中での圧電歪定数の保持率と時間の関係を示すグラフである。

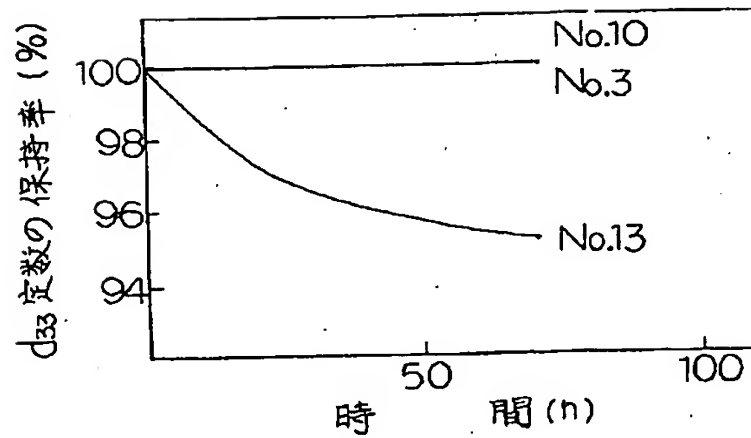
【図2】



【図4】



【図 5】



【手続補正書】

【提出日】平成6年5月25日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

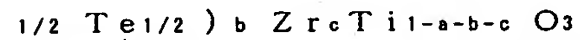
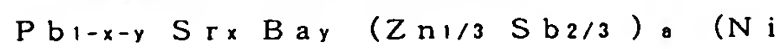
【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】金属成分としてPb、Zr、Ti、Zn、Sb、Ni、Teと、SrおよびBaのうち少なくとも一種を含む複合ペロブスカイト型化合物であって、これらの金属元素のモル比による組成式を、



と表わした時、x、y、a、b、cのモル比が、

$$0 \leq x \leq 0.12$$

$$0 \leq y \leq 0.12$$

$$0 < x + y$$

$$0.05 \leq a \leq 0.12$$

$$0 \leq b \leq 0.015$$

$$0.43 \leq c \leq 0.52$$

を満足する基本成分100重量部に対して、等モル比からなるPbOおよびNb₂O₅を含量で0.2～1.2重量部添加含有してなることを特徴とする圧電磁器組成物。

